

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192346

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl. C01G 9/02
C03C 13/04
G02B 6/16
H01S 3/06
H01S 3/10
H01S 3/17

(21)Application number : 2001-391388

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>
NTT ELECTRONICS CORP

(22)Date of filing : 25.12.2001

(72)Inventor : KANO KOJI
MORI ATSUSHI
SHIMIZU MAKOTO
KOBAYASHI KENJI

(54) ZINC OXIDE, ITS PRODUCTION METHOD, AND TELLURITE GLASS FIBER AND OPTICAL AMPLIFICATION DEVICE USING THE ZINC OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing zinc oxide with high purity and a large particle diameter by overcoming a defect in the conventional production thereof such that its purity is low because a starting material is an aqueous solution including much impurities such as zinc salt or zincate, or the particle diameter is very small, e.g. 1 μm or less, and also provide an optical fiber using the zinc oxide and an optical amplification device composed by using the optical fiber.

SOLUTION: This zinc oxide production method comprises a process for preparing the precipitate of zinc hydroxide by dissolving a high purity zinc in an acid solution and adding sodium- or potassium-hydroxide thereto, a process for aging and washing the precipitate by heating and cooling in ultrapure water, a process for dewatering and drying the resultant precipitate, and a process for pulverizing the dried material into fine particles. The obtained zinc oxide is dehydrated, highly pure and forms a bar-like crystal having the particle size of 1 μm or larger. The optical fiber using such zinc oxide and the optical amplification device using the optical fiber have high amplification.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192346

(P 2 0 0 3 - 1 9 2 3 4 6 A)

(43) 公開日 平成15年7月9日(2003.7.9)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
C01G 9/02		C01G 9/02	A 2H050
C03C 13/04		C03C 13/04	4G047
G02B 6/16		G02B 6/16	4G062
H01S 3/06		H01S 3/06	B 5F072
3/10		3/10	Z
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-391388(P 2001-391388)

(22) 出願日 平成13年12月25日(2001.12.25)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(71) 出願人 591230295

エヌティティエレクトロニクス株式会社

東京都渋谷区道玄坂1丁目12番1号

(72) 発明者 鹿野 弘二

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日

本電信電話株式会社内

(74) 代理人 100082717

弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化亜鉛、その製造方法及びこれを用いたテルライトガラスファイバ並びに光増幅装置

(57) 【要約】

【課題】 亜鉛塩あるいは亜鉛酸などの不純物の多い水溶液を出発物質とする純度の低い酸化亜鉛の製造の欠点、ならびに、粒径が1 μ m以下と非常に小さい酸化亜鉛の製造の欠点を解決した高純度で粒径の大きい酸化亜鉛を製造する。この酸化亜鉛を使用したガラスファイバおよびおよびこの光ファイバを使用して光増幅装置を構成する。

【解決手段】 高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加え、水酸化亜鉛の沈澱物を作製する工程と、該沈澱物を超純水中で加熱、冷却により熟成するとともに洗浄する工程と、該沈澱物を脱水、乾燥する工程と、脱水した物質を粉碎細形化する工程とを備えることを特徴とする。

【効果】 無水の高純度で、粒径が1 μ m以上の棒状結晶である酸化亜鉛が製造できる。これを使用した光ファイバおよびこの光ファイバを使用した光増幅装置は増幅度の高いと言う利点を生じる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高純度亜鉛を出発物質として使用し、前記高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、溶解後の亜鉛溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加え、水酸化亜鉛の沈澱物を作製する工程と、該沈澱物を超純水中で加熱、冷却により熟成するとともに洗浄する工程と、該沈澱物を脱水、乾燥する工程と、脱水した物質を粉碎細形化する工程とを備えることを特徴とする酸化亜鉛の製造方法。

【請求項2】 高純度亜鉛が純度99.999%以上の高純度金属であり、水酸化ナトリウムならびに水酸化カリウムも純度が99.99%以上の高純度試薬であり、酸についても純度が99.99%以上の高純度の試薬であることを特徴とする請求項1記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項3】 該沈澱物を超純水中で加熱、冷却により熟成するとともに洗浄する工程は複数回繰り返すことを特徴とする請求項1または2のいずれか1項記載の酸化亜鉛の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載の製造方法により製造されることを特徴とする酸化亜鉛。

【請求項5】 請求項4に記載の酸化亜鉛を含むテルライトガラスファイバ。

【請求項6】 請求項5に記載のテルライトガラスファイバを用いることを特徴とする光増幅装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度で粒径の大きい酸化亜鉛の製造方法、更に詳細には光増幅器用高純度酸化物原料の酸化亜鉛の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化亜鉛 (ZnO) は、光増幅媒体と、これを用いた光増幅器およびレーザ装置のもとになる二酸化テルル (TeO_2) を主成分とするテルライトガラスまたはテルライトガラスファイバの構成原料の一つである。

【0003】 従来の酸化亜鉛の製造方法については、亜鉛酸の水溶液に二酸化炭素を飽和した炭酸水素ナトリウム溶液の作用で得る方法、具体的には、亜鉛塩の硫酸亜鉛の水溶液に炭酸水素ナトリウム溶液を加えて炭酸亜鉛を作製後、高温で焼成し製造する。すなわち、さらに具体的には、従来法では、硫酸亜鉛のような亜鉛塩の水溶液、亜鉛酸の水溶液を出発物質とし、該水溶液に炭酸ナトリウム、あるいは、炭酸水素ナトリウムの溶液を加え、各々、塩基性の炭酸亜鉛、中性の炭酸亜鉛を作製後、高温で焼成し、酸化亜鉛を得るものである。

【0004】 従来の酸化亜鉛の製造方法については、出発物質として亜鉛塩あるいは亜鉛酸の水溶液を使用している。亜鉛塩あるいは亜鉛酸の水溶液は、高純度の亜鉛水溶液を使用していないので、製造した酸化亜鉛につい

ても高純度のものが得られない欠点があった。

【0005】 さらに、従来法においては、使用した硫酸亜鉛の硫酸の痕跡が製造した酸化亜鉛中に不純物として残り、これを除くため、800℃以上で加熱し、硫酸の痕跡を除いた酸化亜鉛としなければならない繁雑さがある。

【0006】 また、従来の酸化亜鉛の製造方法により製造された酸化亜鉛は、粒子が1 μm 以下と非常に細かい特徴がある。しかし、テルライトガラス作製にあたっては、ガラス原料である主成分の二酸化テルル (TeO_2) ならびに副成分である酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化ビスマス (Bi_2O_3) などを乳鉢により均一に混合し、加熱する工程がある。

【0007】 混合が不十分の場合、ガラス溶融時にこれら原料の比重の違いから酸化亜鉛が溶融容器底部に残留し、溶融したガラスの組成が不均一になる問題があった。すなわち、従来の酸化亜鉛の製造方法で製造した酸化亜鉛は、粉末の粒径が非常に細かいため、混合過程で酸化亜鉛どうしが玉状に凝集し、分散しにくい均一な混合原料を得るには長時間混合を続けなければならない欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、出発物質にFe、Cu、Niなどの遷移金属の不純物を除去した高純度金属亜鉛を使用することにより、亜鉛塩あるいは亜鉛酸などの不純物の多い水溶液を出発物質とする純度の低い酸化亜鉛の製造の欠点、ならびに、粒径が1 μm 以下と非常に小さい酸化亜鉛の製造の欠点を解決した高純度で粒径の大きい酸化亜鉛を製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明による酸化亜鉛の製造方法は、高純度亜鉛を出発物質として使用し、前記高純度亜鉛を酸溶液中で溶解し、溶解後の亜鉛溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加え、水酸化亜鉛の沈澱物を作製する工程と、該沈澱物を超純水中で加熱、冷却により熟成するとともに洗浄する工程と、該沈澱物を脱水、乾燥する工程と、脱水した物質を粉碎細形化する工程とを備えることを特徴とする。

【0010】 すなわち、高純度金属亜鉛を塩酸、硝酸、硫酸などの酸溶液内で溶解させた後、溶解後の水溶液に水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムを添加し、水酸化亜鉛の沈澱物を作製し、該沈澱物を超純水中で加熱、冷却することにより該沈澱物を熟成するとともに、ナトリウムイオンあるいはカリウムイオン、および、塩素イオン、硝酸イオンあるいは硫酸イオンを洗浄後、脱水、乾燥し、脱水した物質を乳鉢で粉碎細形化し、高純度で粒径の大きい酸化亜鉛とすることを特徴とする。

【0011】 本発明は、従来技術の亜鉛酸あるいは亜鉛

塩の水溶液に炭酸ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウム溶液を加え、塩基性あるいは中性の炭酸亜鉛から酸化亜鉛を製造する方法の問題点を解決するために、Fe、Ni、Cuなどの遷移金属不純物が少ない純度が99.999%以上の高純度金属亜鉛を出発物質に使用し、水酸化亜鉛沈澱の熟成工程を備えることで、遷移金属不純物の少ない高純度で、粒径の大きい酸化亜鉛を製造するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において出発物質として使用する金属亜鉛のうち、用途上、高純度の亜鉛が有用である。高純度の程度は、99.999%以上、すなわち、5N以上が好ましい。また、金属亜鉛の形状には制限されるものではない。すなわち、粉末状、インゴット状、ショット状のどの形状でも良い。

【0013】本発明において、上述のような高純度亜鉛を酸によって溶解する。酸による溶解には特殊な条件を必要とせず、該金属亜鉛を塩酸、硝酸、硫酸などの溶液中に溶解できる条件であれば良い。

【0014】また、該金属亜鉛を溶解した溶液の加熱溶解については、特殊な条件を必要としない。前記酸として前述のように塩酸、硝酸、硫酸などを使用することができるが、その純度は、高純度酸化亜鉛を製造するためには、99.99%以上が好ましい。

【0015】次に、この亜鉛溶液に水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムを添加して水酸化亜鉛を沈澱させ、熟成、洗浄、乾燥する。このような水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムも高純度酸化亜鉛を製造するためには、純度が99.99%以上であることが好ましい。

【0016】ここで、熟成とは、沈澱の結晶サイズを大きくするという意味であり、前述のように加熱冷却を繰り返すことによって、小さな結晶を溶解させ、大きな結晶に再析出させる。したがって、該沈澱物を超純水中で加熱、冷却により熟成し、洗浄する工程は、単数回であってもよく、複数回繰り返すこともできる。

【0017】水酸化亜鉛の熟成、洗浄操作も超純水を加え、攪拌しながら加熱、洗浄を行えば良く、脱水も常用の方法で良く、操作上、遠心分離が好適である。最後に、乾燥、粉碎についても常用の方法で良く、操作上、真空乾燥、テフロン（登録商標）製の乳鉢による粉碎が好適である。

【0018】以上、具体的に説明したように、本発明方法において、特に高純度の酸化亜鉛を製造する方法の場合には、従来技術の亜鉛塩あるいは亜鉛酸を出発物質とし、酸に溶解し、炭酸ナトリウムあるいは炭酸水素ナトリウムを加え、炭酸塩とし、これを高温で焼成して酸化亜鉛とする方法とは、高純度金属亜鉛を出発物質とし、高純度の酸に溶解する点、高純度の水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムを添加する点で異なる。

【0019】本発明で得られた酸化亜鉛を用いてテルライトガラスファイバを作製できる。その作製には、本発明のZnO、主成分のTeO₂、及び他の副成分として、例えばNa₂O、Bi₂O₃を含む原料を調合して、酸素雰囲気下で溶融したコアガラス及びクラッドガラスの溶融物を作製する工程、これら溶融物を吸引成形（サクシオン・キャスト）してプリフォームを作製する工程、プリフォームからファイバを線引きする工程を用いる公知の方法が適用できる（例えば、特開平11-236240号）。Bi₂O₃の添加はガラスの屈折率を高める機能があり、その添加量によってコア・クラッド間の比屈折率が制御される。

【0020】更に、前記のテルライトガラスファイバのコアまたはクラッド・ガラスにEr、Pr、Yb、Nd、Ce、Sm、Tm、Eu、Tb、HoまたはDy等の希土類を添加すれば増幅作用が付与されたテルライトガラスファイバを得ることが出来る。これらの希土類が添加されたテルライトガラスファイバを構成単位として、公知の構成技術を適用すれば図4に示すような各種の光増幅装置が実現できる（例えば、特開平11-236240号など）。

【0021】ここで、図4（A）は光増幅器であり、信号光源1および励起光源2は光カップラ3を介して希土類添加テルライトガラスファイバ4の一端に接続され、希土類添加テルライトガラスファイバ4の他端には光アイソレータ5が接続される。光増幅器の機能は、信号光を希土類添加テルライトガラスファイバ4において増幅し出力光ファイバ6dから出力するものである。

【0022】なお、6a～6cは各部品を接続するファイバ、6dは出力用のファイバである。図4（B）はレーザ装置であり、信号光源1の代りに、光アイソレータ5の出力側を光カップラ3に接続してリング状の光共振器を形成し、このリング状光共振器の途中で狭帯域バンドパスフィルタ7を挿入する。レーザ装置の機能は、希土類添加テルライトガラスファイバ4で増幅される光のうち狭帯域バンドパスフィルタ7の透過域においてレーザ発振をさせるものである。

【0023】図4（C）はASE光源装置を示し、4で示す希土類添加テルライトガラスファイバ中で発生した自然放出光（ASE）が反射体8で反射されて再度希土類添加テルライトガラスファイバ4中を通過して増幅され、光カップラ3の一端6dから出射されるものである。ASE光源装置は、広波長域な光源として機能するものである。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0025】

【実施例1】純度：7N（99.99999%）で形状がショット状の高純度金属亜鉛25gを秤量し、100

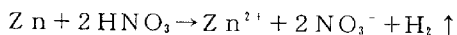
0mlのビーカに入れ、超純水500mlを加える。これに電子工業用の高純度の硝酸を加え、加熱しながら亜鉛を溶解する。この場合、硝酸が過剰とならないように注意しながら分割して加えるが、添加量は合計75mlで亜鉛は完全に溶解した。

【0026】該水溶液に、市販の超高純度3M水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ加え、水酸化亜鉛沈澱を得る。この場合、水酸化ナトリウムが過剰の場合、沈澱物が再溶解するため、加える水酸化ナトリウムの量は亜鉛とほぼ当量となる260mlとした。該沈澱物は遠心分離器で沈澱物と水溶液に分離する。

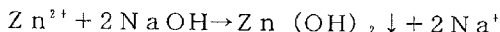
【0027】分離後の沈澱物は、再度、1000mlのビーカに入れ、超純水を500ml添加し、加熱、攪拌することにより、熟成と洗浄を行う。冷却後、遠心分離器により沈澱物と水溶液に分離する。熟成、洗浄操作は3回繰り返す。洗浄後、水酸化亜鉛は真空乾燥器で脱水を行い、テフロン（登録商標）製の乳鉢により粉碎、細形化し、酸化亜鉛とする。

【0028】反応式は、式1、式2、式3に従い、酸化亜鉛を製造できる。

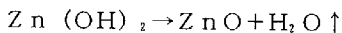
【0029】式1



【0030】式2



【0031】式3



【0032】図1(A)は真空乾燥、乳鉢粉碎後の酸化亜鉛のX線回折図である。図において、横軸は回折角 2θ (deg)、縦軸はX線の回折強度である。図1

(B)はJCPDSカードNo. 36-1451(ZnO)のプロファイルである。

【0033】図において、横軸は回折角 2θ (deg)、縦軸はX線の相対強度であり、カッコ内の数字はミラー指数で、相対強度が比較的大きいピークについて示してある。図1(A)はピーク位置、X線強度の相対値とも図1(B)と良く一致しており、本発明で得られた物質が酸化亜鉛であることがわかる。

【0034】また、本発明で作製した物質を室温から1000℃までアルゴンガス中で加熱し、重量変化、熱量変化を測定する熱分析(TG-DTA)により観察した結果、重量変化も、熱量変化もないことから、前記X線回折の結果とあわせ、本発明で得られた物質は酸化亜鉛であると言える。

【0035】また、作製した酸化亜鉛のFe、Ni、Cuの放射化分析を行い、Fe、Ni、Cuについて各元素とも不純物濃度は1ppb以下の分析結果が得られ、従来製造されていた酸化亜鉛についてのFe、Ni、Cuの不純物濃度の定量値よりも3桁以上の高純度の無水の酸化亜鉛が作製できた。

【0036】図2は本発明で得られた酸化亜鉛の粒径に

ついて、電子顕微鏡で観察した結果である。図2(A)は、10000倍電子顕微鏡写真、図2(B)は25000倍電子顕微鏡写真である。比較のため市販の比較的高純度の高い酸化亜鉛の電子顕微鏡写真も、図3として示す。図3(A)は、15000倍電子顕微鏡写真、図3(B)は40000倍電子顕微鏡写真である。

【0037】市販の酸化亜鉛は大きさが0.5 μm 以下で形状も板状から粒状までまちまちであり、微粒子が凝集している様子がわかる。これに対し、本発明で製造した酸化亜鉛は長さが1 μm 、太さが約0.2 μm と棒状の均一結晶であることがわかる。また、本実施例における高純度で粒径の大きい酸化亜鉛の収率は90%であった。

【0038】

【実施例2】本発明で作製した酸化亜鉛(ZnO)を副成分とし、これに、主成分の二酸化テルル(TeO_2)と他の副成分の Na_2O 、 Bi_2O_3 を添加したテルライトガラスファイバ(コアガラス組成： TeO_2 -ZnO- Na_2O - Bi_2O_3 、クラッドガラス組成： TeO_2 -ZnO- Na_2O)のシングルモードファイバを作製した。ガラス溶融前のこれら酸化物を乾燥ボックス内の乳鉢による混合に要した時間は30分で、従来の市販のZnOを使用した場合に比べ約1/4に短縮された。

【0039】また、合成したガラスから作製したファイバについて、波長が1.3 μm における損失を測定した結果、10dB/kmのファイバが得られることがわかった。これは、従来品のテルライトガラスファイバが市販のZnO原料を使用したため、1.3 μm における損失値が1000dB/kmと高い値を示したのに対し、大幅な損失値の低減が達成できた。

【0040】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の製造方法によれば、高純度の金属亜鉛を出発物質とし、高純度の酸に溶解後、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムを加え、水酸化亜鉛の沈澱物を作製後、超純水中での加熱による熟成と洗浄、その後の脱水、乾燥、粉碎により、無水の高純度で、粒径が1 μm 以上の棒状結晶である酸化亜鉛が製造できる。

【0041】特に、従来の亜鉛酸あるいは亜鉛塩の水溶液に二酸化炭素を飽和した炭酸水素ナトリウム溶液または炭酸ナトリウム溶液の作用で得る方法に比べ、極めて簡便に無水で粒径が大きい酸化亜鉛を作製するものであるから、遷移金属を極低濃度にした高純度酸化亜鉛を製造することができる。さらに、酸化亜鉛をテルライトガラスファイバの出発物質として用いることにより、低損失のテルライトガラスファイバを製造できる。さらに本テルライトガラスファイバを用いることにより増幅度の高い光増幅装置を製造できる利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る高純度酸化亜鉛の製造方法により

作製した酸化亜鉛の粉末X線回折曲線 (A) と JCPD Sカード No. 36-1451 (ZnO) のプロファイル (B) を示すグラフである。

【図 2】本発明に係る高純度酸化亜鉛の製造方法により作製した酸化亜鉛の粒径を電子顕微鏡により観察した写真である。

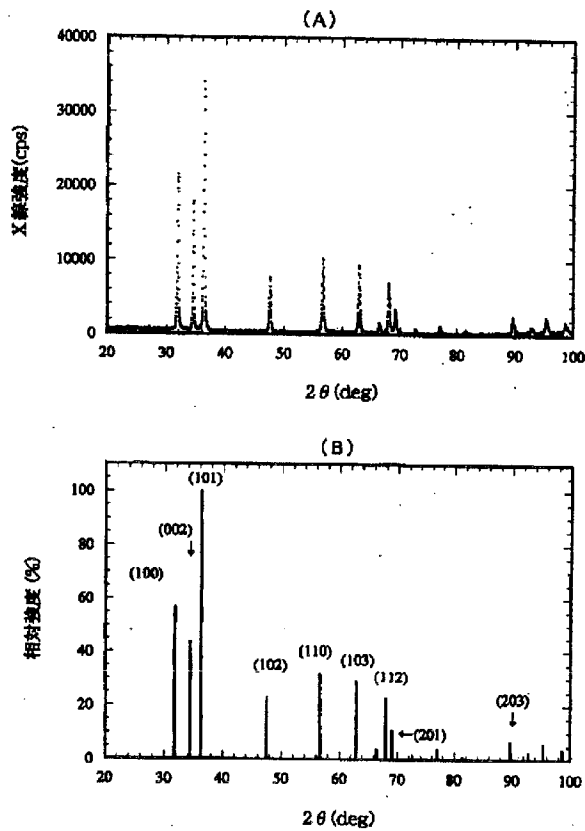
【図 3】市販の酸化亜鉛の粒径を電子顕微鏡により観察した写真である。

【図 4】光増幅装置の例の構成図。

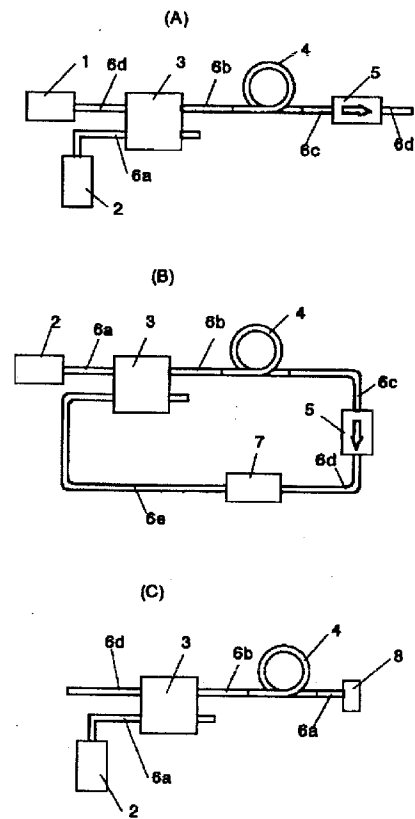
【符号の説明】

- | | |
|---|-------------------|
| 1 | 信号光源 |
| 2 | 励起光源 |
| 3 | 光カップラ |
| 4 | 希土類添加テルライトガラスファイバ |
| 5 | 光アイソレータ |
| 6 | 光ファイバ |
| 7 | 狭帯域バンドパスフィルタ |
| 8 | 反射体 |

【図 1】



【図 4】



【図2】

(A)



10000 倍

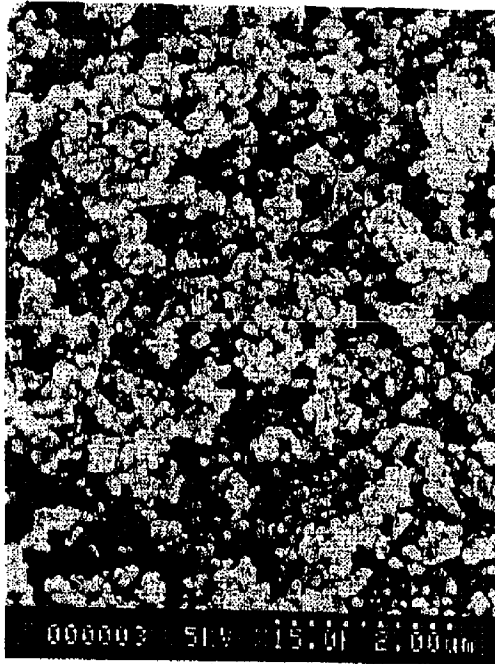
(B)



25000 倍

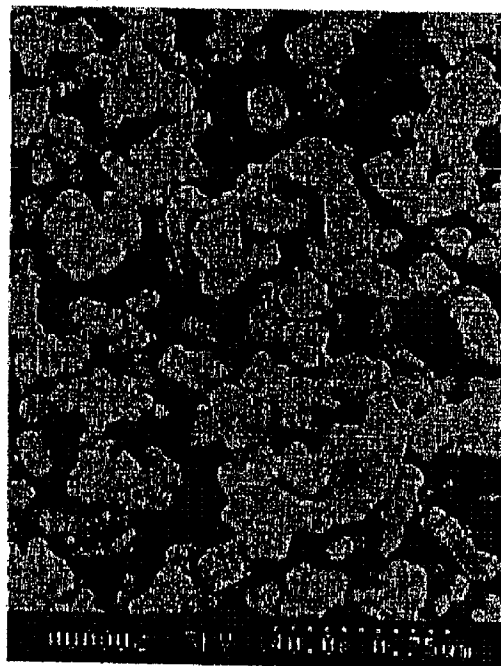
【図3】

(A)



15000 倍

(B)



40000 倍

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

3/17

3/17

(72)発明者 森 淳

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 清水 誠

東京都千代田区大手町二丁目3番1号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 小林 健二

東京都渋谷区道玄坂一丁目12番1号 エヌ
ティティエレクトロニクス株式会社内

Fターム(参考) 2H050 AA01 AB29Z AB37Z

4G047 AA02 AB02 AB04 AC03 AD03

4G062 AA06 BB11 CC01 MM40 NN19

NN20

5F072 AB07 AB09 AK06 JJ20 KK30

LL17 RR01 YY17 YY20